



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 12 475 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 12 475.5
㉒ Anmeldetag: 16. 4. 93
㉔ Offenlegungstag: 20. 10. 94

⑤1 Int. Cl. 5:
C 07 C 49/84
C 07 C 215/42
C 07 C 217/58
C 07 C 45/56
C 07 C 213/00
H 01 L 31/0344
// B 01 J 25/02

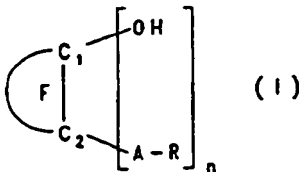
DE 43 12 475 A 1

㉑ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:
Aulbach, Michael, Dr., 65719 Hofheim, DE

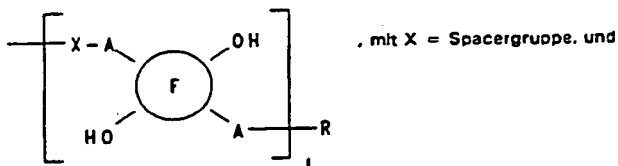
⑤4 Fullerenalkohole

⑤7 Fullerenalkohole der Formel I



worin bedeuten:

Ⓕ : einen Fullerenrest der Formel $C_{(20+2m)}$ mit $m = 0$ bis 1000,
R: einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest oder einen Phosphonsäureesterrest oder



L: 0 oder eine natürliche Zahl von 1 bis 100000
n: eine natürliche Zahl von 1 bis $m + 10$ und
A: $-CO-$, $-CHNH_2-$
können im Bereich der Optoelektronik eingesetzt werden.

DE 43 12 475 A 1

Beschreibung

Fullerene sind käfigförmige Kohlenstoffallotrope der allgemeinen Formel C_{20+2m} (m = natürliche Zahl). Sie bauen sich aus zwölf Fünf- und mindestens zwei Sechsringen aus Kohlenstoffatomen auf.

Mitglieder dieser Verbindungsklasse wurden 1985 erstmals von Kroto und Smalley nachgewiesen (Nature 318 81985) 162). 1990 berichteten Krätschmer und Hoffmann über die Darstellung makroskopischer Mengen an C_{60} (Nature 347 (1990) 354).

Seitdem sind solche Verbindungen sehr schnell auf ein breites Interesse gestoßen und wurden innerhalb kürzester Zeit Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten (siehe z. B. G. S. Hammond, V. J. Kuck (Editors), Fullerenes, American Chemical Society, Washington DS 1992 und Accounts of Chemical Research, Märzausgabe 1992).

Potentielle Anwendungsgebiete für Fullerene sind beispielsweise:

- die Optoelektronik
- die Wirkstoffforschung
- Einsatz als Synthesebausteine in der organischen Chemie.

Gerade das zuletzt angesprochene Arbeitsgebiet birgt große Schwierigkeiten, da sich z. B. der Substitutionsgrad von Fullerenen bei der Derivatisierung nur schwer steuern läßt. C_{60} enthält 30 Doppelbindungen, die prinzipiell als Reaktionszentren zur Verfügung stehen. Zudem ist eine sehr große Zahl von Stellungsisomeren möglich, sobald auch nur zwei Substituenten am Fullerenrundkörper vorhanden sind.

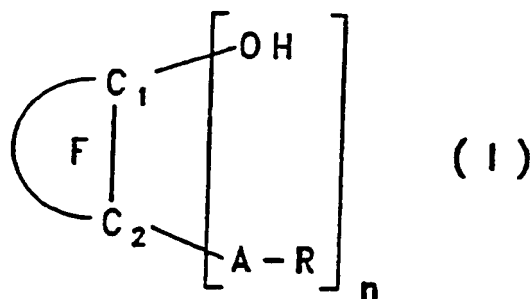
Weitere große Probleme bereitet die geringe Löslichkeit der Fullerene in allen gängigen Lösungsmitteln.

Es bestand daher die Aufgabe, wohldefinierte Fullerenderivate bereitzustellen, die stark polare Gruppen aufweisen und dem Molekül so amphiphile Eigenschaften verleihen. Auf diese Weise kann die Löslichkeit erhöht werden.

Es wurde nun gefunden, daß sich durch Reduktion von Fullerenisoxazolinen Fullerenderivate darstellen lassen, die direkt am Fullerenengerüst eine Hydroxylgruppe tragen und somit amphiphile Eigenschaften zeigen. Fullerenderivate, die einen Isoxazolinring enthalten, sind in der deutschen Patentanmeldung P 42 40 042.2, mit dem Titel "Fullerenderivate, Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung", vorgeschlagen worden.

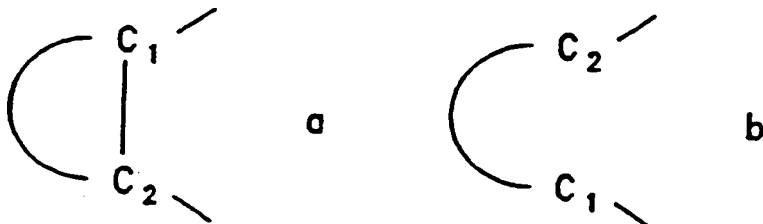
Die reduktive Umsetzung von Isoxazolinen ist bekannt und beispielsweise bei A. P. Kozikowski, Acc. Chem. Res. 17 (1984) 410 beschrieben. So können aus Isoxazolinen γ -Aminoalkohole, β -Hydroxyketone, α,β -ungesättigte Ketone, Allylalkohole, 1,3-Diole, 1,3-Diene sowie β -Hydroxynitrile, β -Hydroxycarbonsäuren bzw. -ester und ungesättigte Oxime erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung sind Fullerenalkohole der Formel (I),



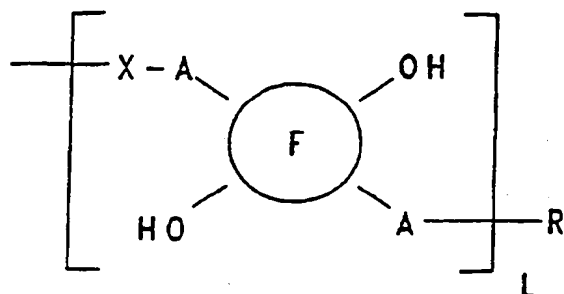
worin bedeuten:

F: einen Fullerenrest der Formel $C_{(20+2m)}$ mit $m = 0$ bis 1000, worin die Bindung an C_1 und C_2 durch eine Struktur der Formel a oder b



wiedergegeben wird;

R: einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest oder einen Phosphonsäureesterrest oder



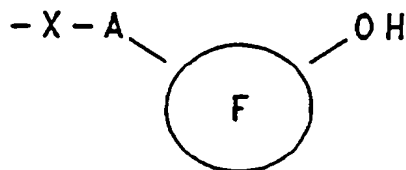
mit X = Spacergruppe, und
 L 0 oder eine natürliche Zahl von 1 bis 100 000
 n: eine natürliche Zahl von 1 bis m + 10
 A: $-\text{CO}-$, $-\text{CHNH}_2-$

Die Verbindungen der Formel I sind amphiphil und zeigen damit eine erhöhte Löslichkeit. Sie können in elektrooptischen Bauelementen Verwendung finden.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin bedeuten:

Ⓢ: einen Fullerenrest der Formel $\text{C}_{(20+2m)}$ mit $m = 20, 25, 28, 29$;

R: R^1 ; gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Pyridyl, Pyrimidyl, COOR^1 , COOH , C_5/C_6 Cycloalkyl, OR^1 ,



mit x = 1,4 Phenylen, $-(\text{CH}_2)-$ 1-20,
 4,4'-Biphenylen,

$-\text{CO}-$ und $-\text{CO}-1,4\text{-Phenylen-CO}-$,

wobei aromatische Reste gegebenenfalls durch 1 bis 5 Substituenten $-\text{R}^1$, OR^1 , $-\text{COOR}^1$, $-\text{OOCR}^1$, F, Cl, Br und CN substituiert sein können;

R^1 : eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen;

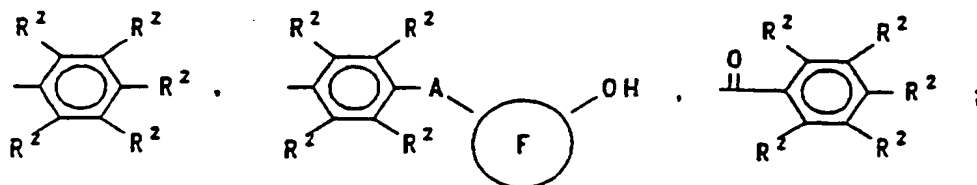
n: eine natürliche Zahl von 1 bis 12

A: $-\text{CO}-$, $-\text{CHNH}_2-$.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

Ⓢ: C_{60} , C_{70} ;

R: eine tertiäre Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen,



R^2 : gleich oder verschieden, H, R^3 , OR^3 , $-\text{COOR}^3$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^3$, NR^3R^3 , $-\text{NHCOR}^3$, F, Cl und Br;

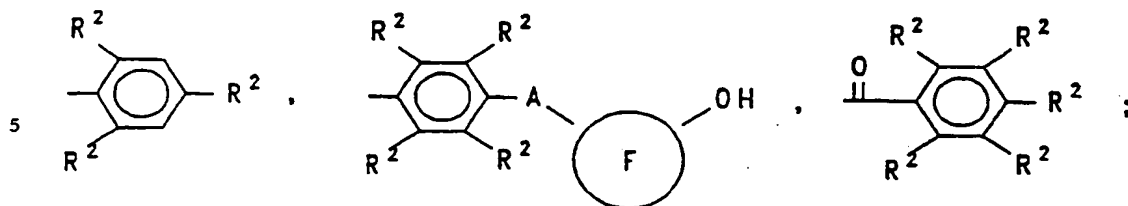
R^3 : gleich oder verschieden C_1-C_{30} -Alkyl, CF_3 ;

A: $-\text{CO}-$, $-\text{CHNH}_2-$;

n: eine natürliche Zahl von 1 bis 10;

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I) worin

Ⓢ: C_{60} ;



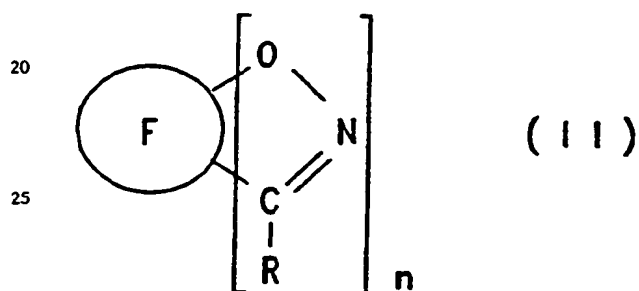
10 R^2 : gleich oder verschieden C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, $-O-CO-CH_3$, $-CF_3$, F, Cl, Br;

A: $-CO-$, $CHNH_2-$;

n: 1, 2, 8;

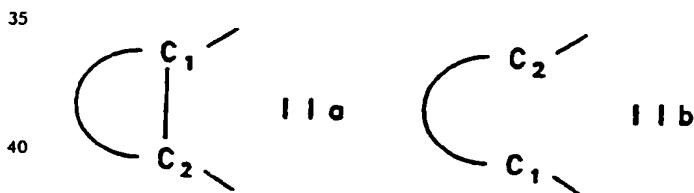
bedeutet.

15 Ausgangsstoffe zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind vorzugsweise Fullerenisoxazoline der Formel II,



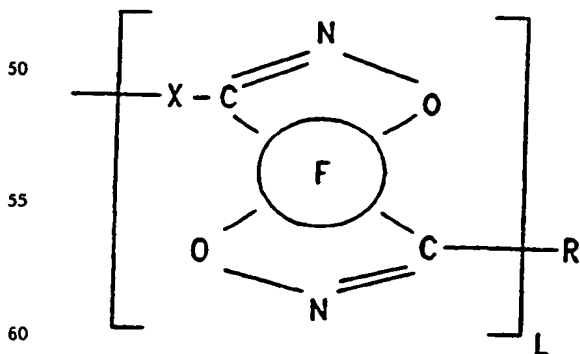
30 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

Ⓢ: einen Fullerenrest der Formel $C_{(20+2m)}$ mit $m = 0$ bis 1000, worin die Bindung an das Strukturelement $-O-N=CR-$ durch eine Struktur der Formel IIa oder IIb



wiedergegeben wird;

45 R: einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest oder einen Phosphorsäureesterrest oder



mit X = Spacergruppe, und

L: 0 oder eine natürliche Zahl von 1 bis 100 000;

65 n: eine natürliche Zahl von 1 bis m + 10.

Solche Verbindungen und deren Herstellung sind in der deutschen Patentanmeldung P 42 40 042.2 mit dem Titel "Fullerenderivate, Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung" beschrieben.

Die Umsetzung zu den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) erfolgt nach an sich bekannten, dem

Fachmann geläufigen Methoden.

Vorzugsweise werden Verbindungen der Formel (II) mit hydridischem Wasserstoff unter reduktiver Ringöffnung zu den erfindungsgemäßen Verbindungen umgesetzt.

Erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) mit $A = -CHNH_2-$ werden vorzugsweise durch reduktive Hydrierung der entsprechenden Isoxazolinderivate mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether hergestellt (siehe z. B. V. Jäger, V. Buss, Liebigs Ann. Chem. 1980, 101).

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem ein Fullereinisoisoxazolin der Formel (II) in einem aprotischen organischen Lösungsmittel, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Toluol, Benzol oder Schwefelkohlenstoff bzw. Mischungen dieser Lösungsmitteln, mit Hydridquellen, wie $LiAlH_4$, Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH), H_2/Pd , H_2/PtO_2 oder $Me_2S \cdot x BH_3$, in einem Temperaturbereich von -78 bis $180^\circ C$, vorzugsweise -10 bis $50^\circ C$ umgesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) mit $A = -CO-$ werden vorzugsweise durch Öffnung der N—O-Bindung zu β -Hydroxyiminen mit Raney-Nickel/Wasserstoff und anschließender in situ Hydrolyse zu β -Hydroxyketonen hergestellt (siehe z. B. D.P. Curran, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 4024).

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei denen ein Fullereinisoisoxazolin der Formel (II) in einem Gemisch aus aprotischen organischen Lösungsmitteln mit Alkoholen und Wasser mit katalytischen Mengen Raney-Nickel in einem Temperaturbereich von 0 bis $100^\circ C$ unter einem Wasserstoffdruck von 1 bis 200 bar, bevorzugt 1 bis 5 bar, umgesetzt wird. Die Umsetzung kann auch in gepufferten Systemen, wie $AcOH/NaOAc$, NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 , oder mit Borsäure erfolgen.

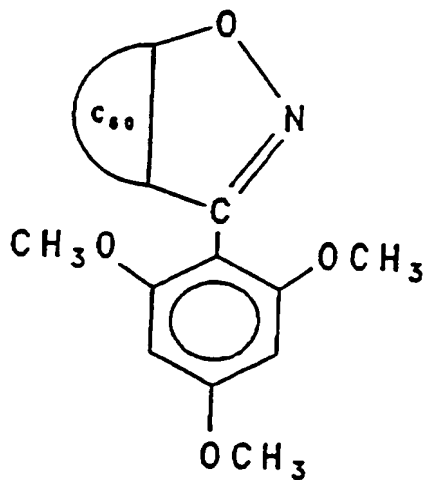
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können im Bereich der Optoelektronik verwendet werden.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert.

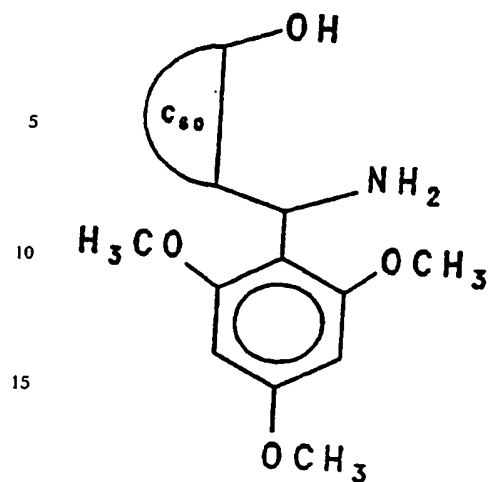
Beispiele

Beispiel I

500 mg (0,54 mmol) der Verbindung



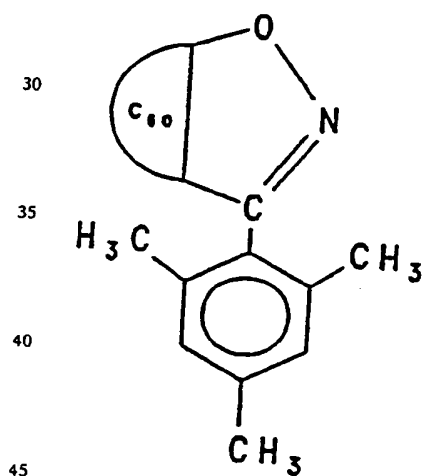
werden in 50 ml Toluol und 150 ml Diethylether gelöst und auf $0^\circ C$ gekühlt. Zu dieser Lösung werden 22,7 mg (0,6 mmol) $LiAlH_4$ in 50 ml Diethylether gegeben. Nach 24 h Reaktionszeit werden nacheinander 0,03 ml H_2O , 0,02 ml 20% $NaOH$ und 1 ml H_2O zugegeben. Die Lösung wird filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der braungelbe Rückstand wird über Kieselgel (CH_2Cl_2 /Methanol = 20 : 1) chromatografiert. Die Ausbeute an



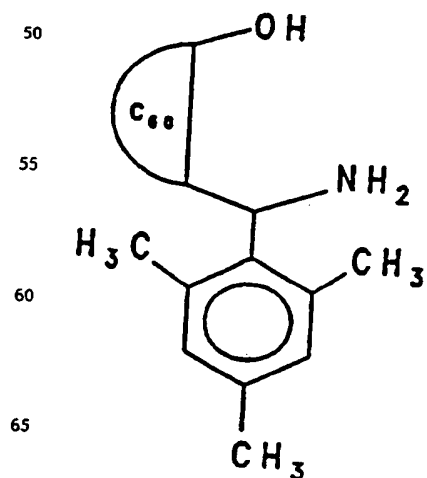
20 beträgt 361 mg (72%). FAB—MS: 933 (M⁺).

Beispiel 2

25 Analog Beispiel 1 erhält man aus 500 mg (0,567 mmol)



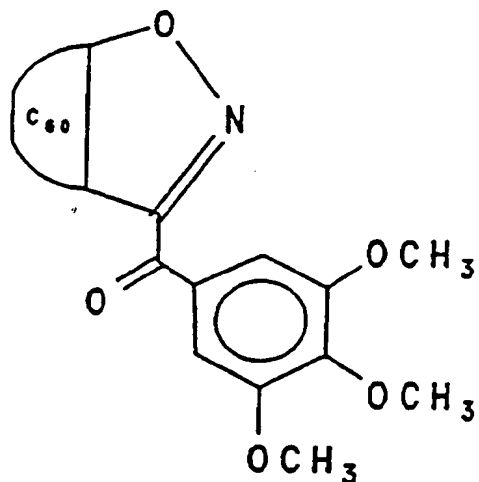
nach Chromatographie an Kieselgel das Produkt



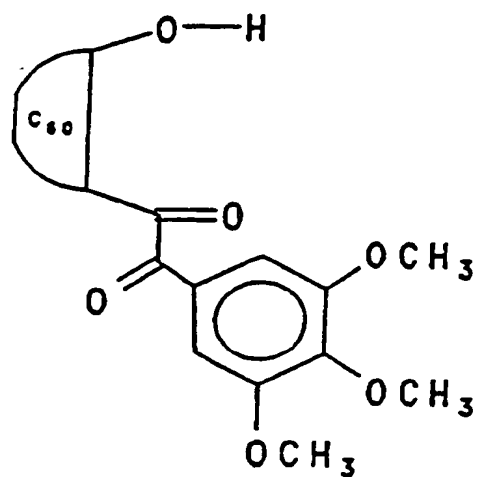
in 65%iger Ausbeute (322 mg). FAB—MS: 885 (M^+).

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 erhält man aus 500 mg (0,522 mmol)



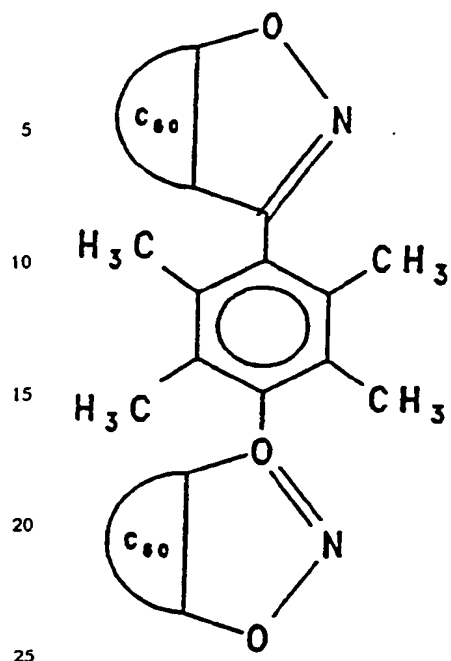
nach Chromatographie an Kieselgel das Produkt



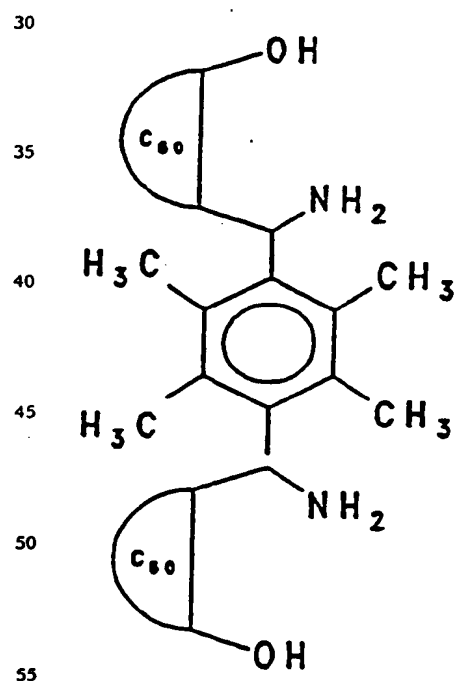
in 75%iger Ausbeute (376 mg). FAB—MS: 961 (M^+).

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 erhält man aus 500 mg (0,302 mmol)



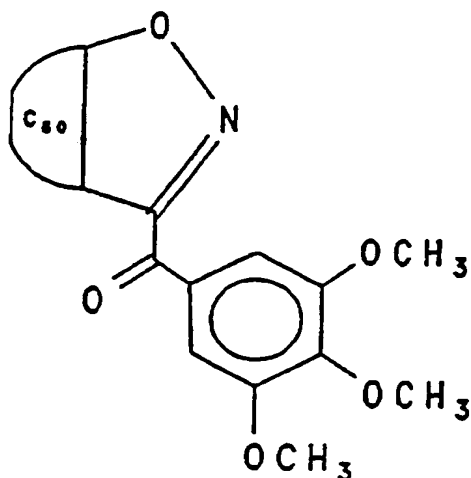
nach Chromatographie an Kieselgel das Produkt



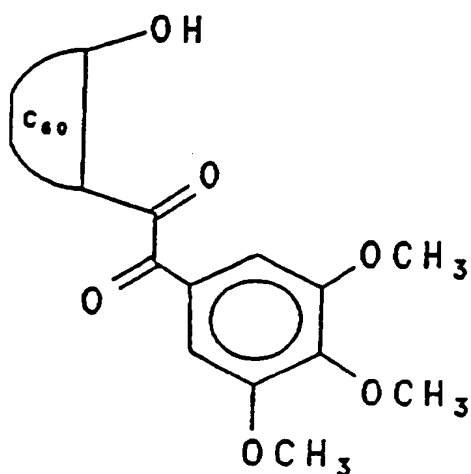
in 54%iger Ausbeute (271 mg). FAB—MS: 1665 (M^+).

Beispiel 5

Zu einer Suspension von 95,7 mg (0,1 mmol)



in 105 ml einer Mischung aus THF/MeOH/H₂O (10 : 10 : 1) werden 0,015 mmol eines Puffersystems aus NaOAc/HOAc und 0,01 mmol Raney-Nickel (käufliches Raney Nickel wird sorgfältig mit Wasser hydroxidfrei gewaschen und unter Methanol aufbewahrt) zugegeben. Der Reaktionskolben wird fünfmal kurz evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt. Nachdem die Mischung 3 Stunden bei 30°C heftig gerührt und über Celite filtriert wurde, überführt man sie in einen Scheidetrichter extrahiert mit 2 × 100 ml Methylenchlorid. Die CH₂Cl₂-Lösung wird eingengt und über Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: CH₂Cl₂/MeOH). Die Ausbeute an



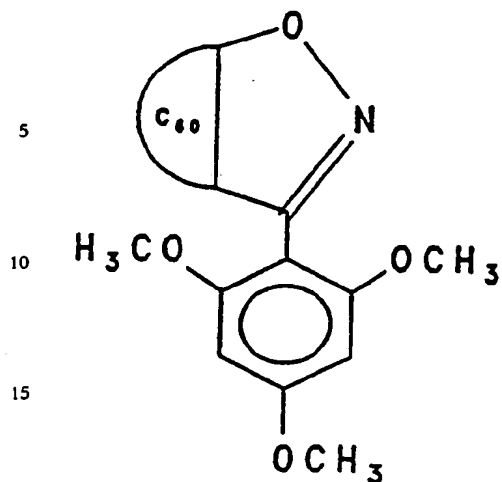
beträgt 62 mg (65%). FAB—MS: 960 (M⁺).

Beispiel 6

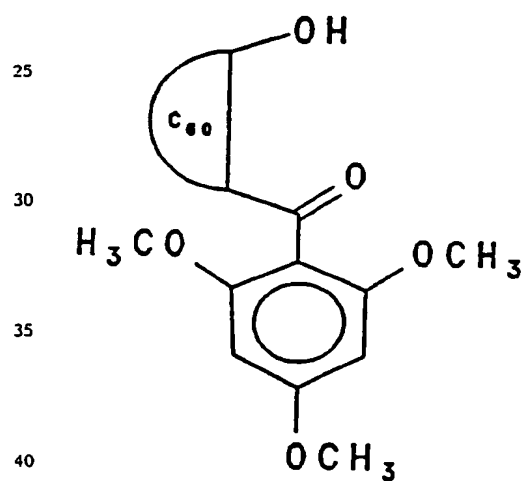
Analog Beispiel 5 erhält man unter Verwendung von 0,01 mmol B(OCH₃)₃ als Puffersystem 69 mg (72%) der Verbindung aus Beispiel 5.

Beispiel 7

Analog Beispiel 5 erhält man aus 92,9 mg (0,1 mmol)



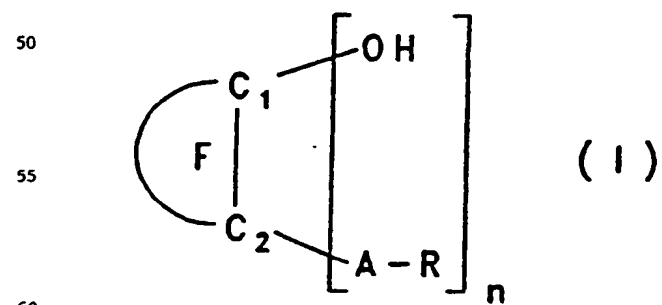
20 in 64%iger Ausbeute (59 mg) das β -Hydroxyketon



FAB-MS: 932 (M^+).

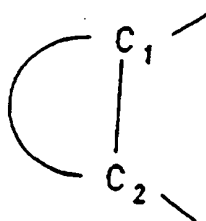
45 Patentansprüche

1. Fullerenalkohol der Formel I

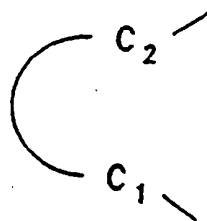


65 worin bedeuten:

Ⓒ: einen Fullerenrest der Formel $C_{(20+2m)}$ mit $m = 0$ bis 1000, worin die Bindung an C_1 und C_2 durch eine Struktur der Formel a oder b



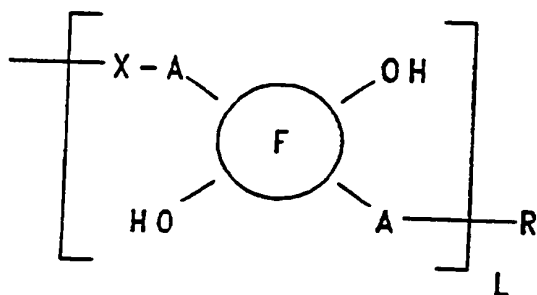
a



b

wiedergegeben wird;

R: einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest oder einen Phosphorsäureesterrest oder



mit X = Spacergruppe, und

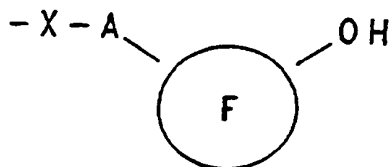
L: 0 oder eine natürliche Zahl von 1 bis 100 000

n: eine natürliche Zahl von 1 bis m + 10

A: $-\text{CO}-$, $-\text{CHNH}_2-$.

2. Fullerenalkohol nach Formel (I) in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole bedeuten:
 (F): einen Fullerenrest der Formel $\text{C}_{(20+2m)}$ mit $m = 20, 25, 28, 29$;

R: R^1 ; gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Pyridyl, Pyrimidyl, COOR^1 , COOH , C_5/C_6 Cycloalkyl OR^1 ,

mit $x = 1, 4$ Phenylen, $-\text{CH}_2-$, $1-20$,

4,4'-Biphenylen,

 $-\text{CO}-$ und $-\text{CO}-1,4\text{-Phenylen-CO}-$,

wobei aromatische Reste gegebenenfalls durch 1 bis 5 Substituenten $-\text{R}^1$, OR^1 , $-\text{COOR}^1$, $-\text{OOCR}^1$, F, Cl, Br und CN substituiert sein können;

R: eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen;

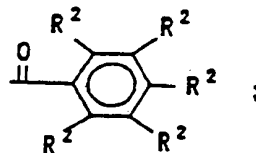
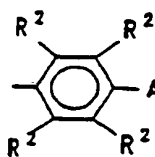
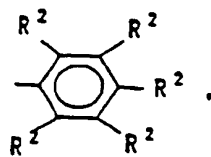
n: eine natürliche Zahl von 1 bis 12

A: $-\text{CO}-$, $-\text{CHNH}_2-$.

3. Fullerenalkohol nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole in der Formel (I) bedeuten:

(F): C_{60} , C_{70} ;

R: eine tertiäre Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen,



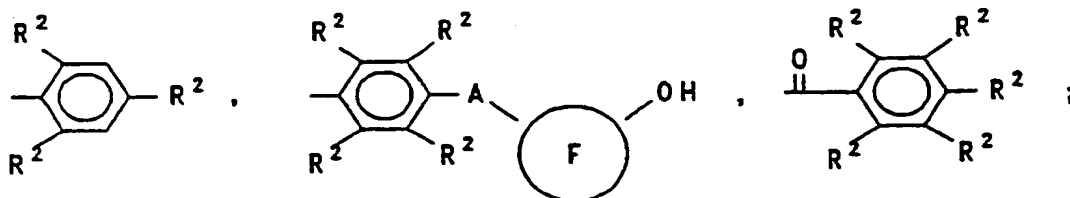
R^2 : gleich oder verschieden, H, R^3 , OR^3 , $-\text{COOR}^3$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^3$, NR^3R^3 , $-\text{NHCOR}^3$, F, Cl und Br;
 R^3 : gleich oder verschieden C_1-C_{30} -Alkyl, CF_3 ;

A: $-\text{CO}-$, $-\text{CHNH}_2-$;

n: eine natürliche Zahl von 1 bis 10.

4. Fullerenalkohol nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole in der Formel (I) bedeuten:

ⓕ: C_{60} ;

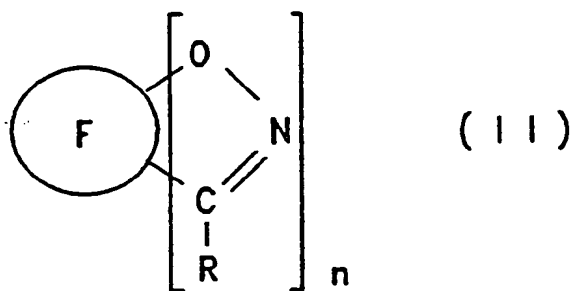


R^2 : gleich oder verschieden, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$, F, Cl, Br;

A: $-\text{CO}-$, CHNH_2- ;

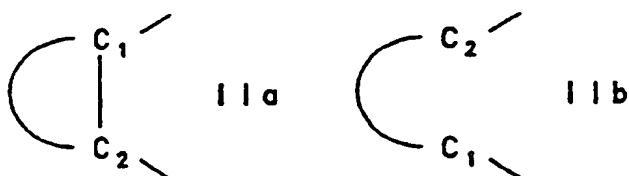
n: 1, 2, 8.

5. Verfahren zur Herstellung von Fullerenalkoholen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß ein Fullerenisoxazolin der Formel (II)



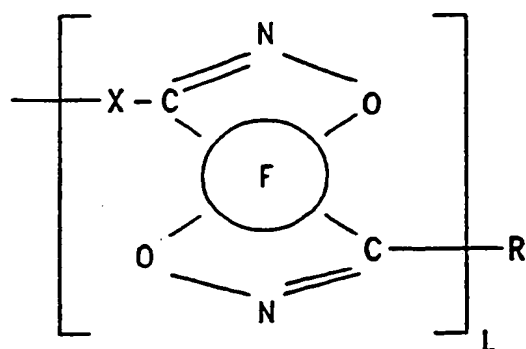
wobei die Symbole und Indizes

ⓕ: einen Fullerenrest der Formel $\text{C}_{(20+2m)}$ mit $m = 0$ bis 1000, worin die Bindung an das Strukturelement $-\text{O}-\text{N}=\text{CR}-$ durch eine Struktur der Formel IIa oder IIb



wiedergegeben wird;

R: einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest oder einen Phosphonsäureesterrest oder



mit X = Spacergruppe, und

L: 0 oder eine natürliche Zahl von 1 bis 100 000;

DE 43 12 475 A1

n: eine natürliche Zahl von 1 bis $m + 10$

bedeuten, mit hydridischem Wasserstoff umgesetzt wird.

6. Verwendung von Fullerenalkoholen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 im Bereich der Optoelektronik.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65